

明 細 書
赤外線撮像素子

技術分野

本発明は、赤外線撮像素子に関し、特に、広い温度範囲においてその温度分解
5 能を高める技術に関する。

背景技術

近年、防犯用の小型監視カメラや自動車に搭載される暗視カメラなど、暗視野
において物体を画像として認識できる赤外線カメラの需要が高まっている。これ
10 に伴い、赤外線カメラの主要部である赤外線検出器または赤外線撮像素子の開発
が急速に進められている。赤外線の検出方式は数多くあるが、その中の代表的な
ものに、感熱抵抗体の抵抗値が温度変化により変化する性質を利用したボロメー
タ方式がある。これによれば、感熱抵抗体は赤外線の受光による温度変化に応じ
てその抵抗値が変化する。この抵抗値の変化量を測定すれば、赤外線の受光量を
15 検出することができる。

感熱抵抗体としての適性は、温度変化に伴い電気抵抗率が変化する割合を示す
抵抗温度係数（TCR: Temperature Coefficient of Resistance）、電気抵抗率の大
きさ、電流を流したときのノイズ特性などにより評価される。この中でも、特に
TCR は、赤外線撮像素子の温度分解能（NETD: Noise Equivalent Temperature
20 Difference）を決定する重要な要素であり、大きな TCR を得ることを目的とした
材料物性研究が盛んに行われている。

例えば、特平開 11-271145 号公報には、酸化バナジウム薄膜の TCR が 2%/K
程度と比較的大きいため、感熱抵抗体として適していることが開示されている。
さらに、特開 2000-143243 号公報は、酸化バナジウムにおいてバナジウムの一部
25 を他の金属で置換することで、TCR を 4%/K 程度に高められることを報告してい
る。このように、従来から、赤外線撮像素子の感熱抵抗体として、酸化バナジウ
ム系材料や多晶質シリコンが用いられている。

一方、近年、ペロブスカイト構造を有する遷移金属酸化物などの強相関電子系
材料において、これらの金属－絶縁体相転移が研究されている。金属－絶縁体相
30 転移の転移温度近傍では、TCR が非常に大きく（10%/K 程度）、赤外線検出器

への応用が期待されている。例えば、特開 2000-95522 号公報には、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+}$
 δ を感熱抵抗体として利用した赤外線検出器が開示されている。また、特開
2003-42840 号公報では、 YBaCo_2O_x を感熱抵抗体として利用した赤外線検出器が
開示されている。なお、 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ の製造方法については、特開 2002-284539

5 号公報などに開示されている。

しかしながら、従来の赤外線撮像素子は、感熱抵抗体として酸化バナジウム系
材料などを用いその温度分解能は向上されているものの、より温度分解能の高い
赤外線撮像素子が求められている。

また、従来の赤外線検出器は、上記特許文献に挙げられている物質を用いるこ
10 とにより温度分解能の向上を図っているが、それらの物質は大きな TCR を示す
温度範囲が非常に狭い。その上、その温度範囲は、通常、室温以下の低温域に存
在する。したがって、温度分解能を向上させるためには赤外線検出器の冷却が必要
となり、これは、赤外線検出器の小型化、低コスト化を妨げる要因となる。

15 発明の開示

本発明は、従来よりも温度分解能の高い赤外線撮像素子を提供することを第 1
の目的とする。

また、本発明は、従来よりも広い温度範囲において温度分解能が高い赤外線検
出器を提供することを第 2 の目的とする。

20 本発明に係る赤外線撮像素子は、1 次元または 2 次元に配列された複数の感熱抵
抗体を備え、前記感熱抵抗体は、強相関電子系材料からなることを特徴とする。

強相関電子系材料は、ある相転移温度において金属—絶縁体相転移を起こし、
当該相転移温度付近では温度変化に伴う電気抵抗率の変化 (TCR) が非常に大き
いことが知られている。したがって、感熱抵抗体に強相関電子系材料を採用する

25 ことにより、温度分解能が高い赤外線撮像素子を実現することができる。

また、前記感熱抵抗体は、希土類元素及びアルカリ土類元素の少なくとも一方を
含み、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物であることとしてもよい。

強相関電子系材料の中でも、特に、希土類金属及びアルカリ土類金属の少なく
とも一方を含むペロブスカイト構造の金属酸化物は、大きな TCR を示すことが
30 知られている。したがって、感熱抵抗体に当該金属酸化物を採用することにより、

温度分解能が高い赤外線撮像素子を実現することができる。

また、前記赤外線撮像素子は、さらに、前記感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する検出手段を備え、前記複数の感熱抵抗体と前記検出手段とは共通の半導体基板上に形成されていることとしてもよい。

- 5 上記構成によれば、赤外線撮像素子は、複数の感熱抵抗体と検出手段とを1つにパッケージ化することができる。これにより、赤外線カメラなどの赤外線撮像素子を搭載する製品の組立工程において、複数の感熱抵抗体と検出手段との配線工程などを省くことができるので、製品コストの削減を図ることができる。なお、当該赤外線撮像素子は、半導体プロセスにより製造することができるので、各赤外線検出器の微細化による多画素化を図ることができる。

本発明に係る赤外線カメラは、1次元または2次元に配列された複数の感熱抵抗体を備え、各感熱抵抗体における赤外線の受光量を検出することにより画像データを生成する赤外線カメラであって、前記感熱抵抗体は、強相関電子系材料からなることを特徴とする。

- 15 上記構成によれば、赤外線カメラにおいても上述の赤外線撮像素子と同様の効果を得ることができる。

本発明に係る赤外線検出器は、感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する赤外線検出器であって、前記感熱抵抗体は、ペロブスカイト構造のマンガン酸化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ において、Pr の一部の他の希土類金属への置換、及び、Ca の一部の他のアルカリ土類金属への置換のうち少なくとも一方がされている材料からなることを特徴とする。

- 20 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ は、Pr の一部の他の希土類金属への置換、及び、Ca の一部の他のアルカリ土類金属への置換の少なくとも一方がされることで、その相転移温度及びその温度範囲の幅が変化する。この変化は、置換する元素の種類によっても、その置換量によっても異なる。

したがって、ホールドープ量、置換する元素の種類、その置換量を適切に選択することにより、広い温度範囲において温度分解能が高い赤外線検出器を実現することができる。即ち、赤外線検出器の使用温度範囲を広げることができる。

- 30 本発明に係る赤外線検出器は、感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する赤外線検出器であって、前記感熱抵抗体は、ペロブスカイト構造のチタン酸化物

LaTiO₃において、Laの一部がアルカリ土類金属に置換されている材料からなることを特徴とする。

LaTiO₃は、3価の希土類金属Laの一部が2価のアルカリ土類金属に置換されることで、その電気抵抗率の温度特性が変化する。この電気抵抗率の温度特性は、

- 5 アルカリ土類金属のドーピング量の増減により大きく異なる。

したがって、ホールドーピング量を適切に選択することにより、広い温度範囲において温度分解能が高い赤外線検出器を実現することができる。即ち、赤外線検出器の使用温度範囲を広げることができる。

- 10 本発明に係る赤外線検出器は、感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する赤外線検出器であって、前記感熱抵抗体は、イットリウムまたは希土類金属をRと表記するとき、Rを含むペロブスカイト構造のニッケル酸化物RNiO₃からなることを特徴とする。

RNiO₃は、希土類金属Rの種類を変更することにより、その絶縁体-金属相転移温度が変化する。

- 15 したがって、金属Rの種類を適切に選択することにより、目的に応じた使用温度範囲において最適仕様の赤外線検出器を実現することができる。

また、前記ニッケル酸化物RNiO₃におけるRには、イットリウムまたは希土類金属のうちの2種類以上の元素が複合されていることとしてもよい。

- 20 RNiO₃は、イットリウムまたは希土類金属であるRのうち、2種類以上の元素を複合することで、その電気抵抗率の温度特性が変化する。この電気抵抗率の温度特性は、複合する元素の組み合わせ、及び、その構成比により大きく異なる。

したがって、複合する元素の組み合わせ、及び、その構成比を適切に選択することにより、広い温度範囲において温度分解能が高い赤外線検出器を実現することができる。即ち、赤外線検出器の使用温度範囲を広げることができる。

- 25 また、前記感熱抵抗体は、ニッケル酸化物RNiO₃において、Rの一部がアルカリ土類金属に置換されていることとしてもよい。

RNiO₃は、3価の金属Rの一部が2価のアルカリ土類金属に置換されることで、その電気抵抗率の温度特性が変化する。この電気抵抗率の温度特性は、アルカリ土類金属のドーピング量の増減により大きく異なる。

- 30 したがって、ホールドーピング量を適切に選択することにより、広い温度範囲にお

いて温度分解能が高い赤外線検出器を実現することができる。即ち、赤外線検出器の使用温度範囲を広げることができる。

- 本発明に係る赤外線検出器は、ペロブスカイト構造の金属酸化物からなる感熱抵抗体と、前記感熱抵抗体に磁場を印加する磁場印加手段と、前記感熱抵抗体が前記磁場印加手段により磁場が印加された状態において、前記感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する検出手段とを備えることを特徴とする。

- 上記構成によれば、赤外線検出器は、感熱抵抗体に磁場を印加することができる。感熱抵抗体の金属－絶縁体相転移温度は、この磁場の大きさに応じて異なる。したがって、感熱抵抗体の電気抵抗率の温度特性を変化させることができる。即ち、磁場の大きさを適切に選択することにより、広い温度範囲において温度分解能が高い赤外線検出器を実現することができる。即ち、赤外線検出器の使用温度範囲を広げることができる。

また、前記赤外線検出器は、さらに、前記磁場印加手段により印加される磁場の大きさを変更する変更手段を備えることとしてもよい。

- 上記構成によれば、赤外線検出器は、感熱抵抗体に印加する磁場の大きさを変更することができる。したがって、赤外線検出器の温度環境の変化に伴い、その磁場の大きさを適切に変更することで、赤外線検出器は、最適な TCR を得ることができる。

- 本発明に係る赤外線検出器は、感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する赤外線検出器であって、前記感熱抵抗体は、ペロブスカイト構造の金属酸化物からなり、自己の格子定数とは異なる格子定数を有するペロブスカイト構造の絶縁物上に形成されていることを特徴とする。

- 上記構成によれば、感熱抵抗体には、その下地となる絶縁物との格子定数が異なるので内部応力が発生する。感熱抵抗体の金属－絶縁体相転移温度は、この内部応力の大きさに応じて異なる。また、感熱抵抗体と絶縁物との格子定数の相違により、内部応力の大きさが異なる。したがって、感熱抵抗体と絶縁物との組み合わせを異ならせることで、感熱抵抗体の電気抵抗率の温度特性を変化させることができる。即ち、それらの組み合わせを適切に選択することにより、広い温度範囲において温度分解能が高い赤外線検出器を実現することができる。即ち、赤外線検出器の使用温度範囲を広げることができる。

本発明に係る赤外線検出器は、ペロブスカイト構造の金属酸化物からなる感熱抵抗体と、前記感熱抵抗体に応力を印加する応力印加手段と、前記感熱抵抗体が前記応力印加手段により応力が印加された状態において、前記感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する検出手段とを備えることを特徴とする。

- 5 上記構成によれば、赤外線検出器は、感熱抵抗体に応力を印加することができる。感熱抵抗体の金属－絶縁体相転移温度は、この外部応力の大きさに応じて異なる。したがって、感熱抵抗体の電気抵抗率の温度特性を変化させることができる。即ち、外部応力の大きさを適切に選択することにより、広い温度範囲において温度分解能が高い赤外線検出器を実現することができる。即ち、赤外線検出器
- 10 の使用温度範囲を広げることができる。

また、前記赤外線検出器は、さらに、前記応力印加手段により印加される応力の大きさを変更する変更手段を備えることとしてもよい。

- 15 上記構成によれば、赤外線検出器は、感熱抵抗体に印加する応力の大きさを変更することができる。したがって、赤外線検出器の温度環境の変化に伴い、その応力の大きさを適切に変更することで、赤外線検出器は、最適の TCR を得ることができる。

- 20 本発明に係る赤外線検出器は、ペロブスカイト構造の金属酸化物からなる感熱抵抗体と、前記感熱抵抗体に電場を印加する電場印加手段と前記感熱抵抗体が前記電場印加手段により電場が印加された状態において、前記感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する検出手段とを備えることを特徴とする。

- 25 上記構成によれば、赤外線検出器は、感熱抵抗体に電場を印加することができる。感熱抵抗体の金属－絶縁体相転移温度は、この電場の大きさに応じて異なる。したがって、感熱抵抗体の電気抵抗率の温度特性を変化させることができる。即ち、電場の大きさを適切に選択することにより、広い温度範囲において温度分解能が高い赤外線検出器を実現することができる。即ち、赤外線検出器の使用温度範囲を広げることができる。

また、前記赤外線検出器は、さらに、前記電場印加手段により印加される電場の大きさを変更する変更手段を備えることとしてもよい。

- 30 上記構成によれば、赤外線検出器は、感熱抵抗体に印加する電場の大きさを変更することができる。したがって、赤外線検出器の温度環境の変化に伴い、その

電場の大きさを適切に変更することで、赤外線撮像素子は、最適の TCR を得ることができる。

本発明に係る赤外線検出器は、感熱抵抗体における赤外線の受光量を検出する赤外線検出器であって、前記感熱抵抗体は、ペロブスカイト構造のマンガン酸化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ に、Pr 以外の希土類金属及び Ca 以外のアルカリ土類金属の少なくとも一方を含むペロブスカイト構造の金属酸化物が添加されてなることを特徴とする。

また、前記金属酸化物は、マンガン酸化物、チタン酸化物、アルミニウム酸化物、ガリウム酸化物、コバルト酸化物のいずれかであることを特徴とする。

上記構成によれば、感熱抵抗体の相転移温度は、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ と比べて相転移温度及びその温度範囲の幅が変化する。この変化は、置換する元素の種類によっても、その置換量によっても異なる。

したがって、ホールドープ量、置換する元素の種類、その置換量を適切に選択することにより、広い温度範囲において温度分解能が高い赤外線検出器を実現することができる。即ち、赤外線検出器の使用温度範囲を広げることができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、赤外線撮像素子の主要な回路構成を示す図である。

図 2 は、赤外線撮像素子を構成する赤外線検出器の回路構成を示す図である。

図 3 は、赤外線検出器の実装例を示す外観斜視図である。

図 4 は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ における電気抵抗率の温度特性を示す図である。

図 5 は、R の種類により RNiO_3 の相転移温度が異なる様子を示す図である。

図 6 は、CMR を示す代表的なマンガン酸化物、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ における電気抵抗率の温度特性を示す図である。

図 7 は、赤外線検出器の断面を示す図である。

図 8 は、赤外線撮像素子に永久磁石が取り付けられた例を示す図である。

図 9 は、赤外線撮像素子に電磁石が取り付けられた例の断面を示す図である。

図 10 は、赤外線検出器の断面を示す図である。

図 11 は、赤外線検出器の上面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、感熱抵抗体として、強相関電子系材料を採用することを特徴とする。強相関電子系材料は、ある相転移温度において金属－絶縁体相転移を起こし、当該相転移温度付近では温度変化に伴う電気抵抗率の変化（TCR）が非常に大きいことが知られている。したがって、感熱抵抗体に強相関電子系材料を採用することにより、温度分解能の高い赤外線撮像素子を実現することができる。

5 本明細書では、強相関電子系材料のうち、特に、（１） $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ （PCMO）において、Prの一部が他の希土類金属に置換され、または、Caの一部が他のアルカリ土類金属に置換された金属酸化物、（２） $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{TiO}_3$ （Bはアルカリ土類金属）、（３） RNiO_3 （Rはイットリウムまたは希土類金属）、（４） $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ について説明する。これらは、いずれも希土類金属またはアルカリ土類金属を含むペロブスカイト構造の金属酸化物である。

（実施の形態１）

以下、本発明の実施の形態について赤外線カメラを例にとって説明する。

15 本実施の形態に係る赤外線カメラは、本発明に係る赤外線撮像素子を備えた赤外線カメラであって、被写体から放出された赤外線を、レンズなどを含む光学系を介して前記赤外線撮像素子に入射させることによって、静止画像や動画像を撮像する。

図１は、実施の形態に係る赤外線撮像素子の主要な回路構成を示す図である。

20 赤外線撮像素子は、複数の赤外線検出器（１a、１b、１c、１c）と、各赤外線検出器における感熱抵抗体の電気抵抗率の変化量を検出する検出回路とを備え、これらは共通の半導体基板上に形成されている。ここで、検出回路は、水平シフトレジスタ３、垂直シフトレジスタ４、タイミング発生回路５、及び、配線などからなる。なお、説明を簡単にするため水平２画素、垂直２画素の合計４画素の

25 素のもので説明するが、本発明は、これに限られない。

各赤外線検出器（１a、１b、１c、１c）は、電源端子２４、ゲート端子２８、ソース端子２９を備える。その他、詳細については後述する（図２、図３）。

水平シフトレジスタ３は、信号線３a、３bのうち電圧がハイレベルとなる信号線を順次切り替える。

30 垂直シフトレジスタ４は、信号線４a、４bのうち電圧がハイレベルとなる信

号線を順次切り替える。

タイミング発生回路5は、走査開始信号と走査クロック信号とを発生し、これらを垂直シフトレジスタ4及び水平シフトレジスタ3に伝達する。さらに、タイミング発生回路5は、読出信号を発生して信号線73によりAND回路6a、6

5 bに伝達する。

AND回路6aは、信号線4aと信号線73との論理積を信号線74aに出力する。AND回路6bは、信号線4bと信号線73との論理積を信号線74bに出力する。

10 信号線4aは、同じ行にある赤外線検出器(1a、1b)の各々の電源端子24に接続され、信号線74aは、同じ行にある赤外線検出器(1a、1b)の各々のゲート端子28に接続される。信号線4b、信号線74bについても同様に同じ行の赤外線検出器(1c、1d)に接続される。

また、信号線75aは、同じ列にある赤外線検出器(1a、1c)の各々のソース端子29に接続される。信号線75bについても同様に同じ列の赤外線検出器(1b、1d)に接続される。なお、信号線75a、75bは、それぞれトランジスタ7a、7bを介して出力端子8に接続される。トランジスタ7a、7bは、それぞれ信号線3a、3bの電圧によりその導通、非導通が制御される。

このように構成された赤外線撮像素子の動作を以下に説明する。

20 (1) タイミング発生回路5から垂直シフトレジスタ4に走査開始信号が出力されると、垂直シフトレジスタ4が走査を開始し、最初に信号線4aがハイレベルになる。このとき、信号線4bはローレベルである。

(2) 信号線4aがハイレベルを保っている間に、タイミング発生回路5からの読出信号により信号線73がハイレベルになる。このとき、信号線74aはAND回路6aによりハイレベルとなる。また、信号線74bはAND回路6bによりローレベルとなる。

(3) 信号線4aと信号線74aとがハイレベルになると、赤外線検出器1a、1bの電源端子24とゲート端子28とがハイレベルになり、各々の電圧信号がソース端子29から出力される。

30 (4) 信号線4aと信号線74aとがハイレベルを保っている間に、タイミング発生回路5から水平シフトレジスタ3に走査開始信号が出力され、水平シフトレ

ジスタ 3 が走査を開始し、最初に信号線 3 a がハイレベルになる。このとき、信号線 3 b はローレベルである。これにより、トランジスタ 7 a が導通し、出力端子 8 には赤外線検出器 1 a の電圧信号が伝達される。その後、信号線 3 a がローレベルになるとともに信号線 3 b がハイレベルになる。これにより、トランジスタ 7 b が導通し、出力端子には赤外線検出器 1 b の電圧信号が伝達される。

- 5 (5) 次に、垂直シフトレジスタ 4 は、信号線 4 a をローレベルとするとともに、信号線 4 b をハイレベルとする。これ以降、上記の (1) から (4) までは繰り返し行われる。これにより、出力端子 8 には、各赤外線検出器の電圧信号が順次伝達される。

- 10 出力端子 8 の出力信号は、赤外線カメラのメモリに順次格納される。そして、メモリに 1 画面分の出力信号が蓄積された時点で、画像処理が行われ、画像データが生成される。

図 2 は、本実施の形態に係る赤外線撮像素子を構成する赤外線検出器の回路構成を示す図である。

- 15 赤外線検出器における各端子 (24、28、29) は、図 1 における各端子とそれぞれ対応している。

- 電源端子 24 とグラウンド 25 との間に、感熱抵抗体 21 と基準抵抗 22 とが直列に接続されている。感熱抵抗体 21 は、その温度に応じて電気抵抗率が変化する。そのため、分圧点 23 における電圧もそれに応じて変化する。分圧点 23 における電圧変化が、この赤外線検出器における赤外線の受光量に応じた電圧信号である。電圧信号は、増幅器 26 により増幅され、トランジスタ 27 を通じてソース端子 29 へと出力される。トランジスタ 27 は、ゲート端子 28 がハイレベルのときにドレイン-ソース間を導通し、ローレベルのときにドレイン-ソース間を非導通とするスイッチとしての機能を有する。

- 25 図 3 は、本実施の形態に係る赤外線検出器の実装例を示す外観斜視図である。メンブレン 12 は、基板 11 上に設けられた支持脚 13 a、13 b により支持されている。感熱抵抗体 14 は、メンブレン 12 上に形成された薄膜であり、金属配線 15 a、15 b により外部の回路に接続されている。なお、支持脚 13 a、13 b は、感熱抵抗体 14 を基板 11 から熱的に隔離するため熱抵抗が大きいほうが望ましい。
- 30

本実施の形態では、感熱抵抗体 14 として $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (PCMO) において Pr の一部が他の希土類金属に置換され、または、Ca の一部が他のアルカリ土類金属に置換された金属酸化物を採用する。

強相関電子系材料の中でも、特に、 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ (A は希土類金属、B はアルカリ土類金属) の化学式で記述されるペロブスカイト構造のマンガン酸化物は、強磁性転移温度の近傍で低温の金属相から高温の絶縁相へと金属-絶縁体相転移を起こすことで知られている。この金属-絶縁体相転移は、Mn の 3d 電子に起因するので、3d 軌道への電子の供給量や 3d 軌道のバンド構造などがその相転移温度を決定する要素となる。

したがって、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ のように、 PrMnO_3 において 3 価の希土類金属 Pr の一部を 2 価のアルカリ土類金属 Ca に置換することで、3d 軌道への電子の供給量を減少させて (ホールをドーピングすることと等価)、その相転移温度を変化させることができる。

さらに、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ において、Pr の一部を他の希土類金属に置換し、または、Ca の一部を他のアルカリ土類金属に置換することで、3d 軌道のバンド構造を変化させて、その相転移温度を変化させることができる。これは、Pr の一部を他の希土類金属に置換すればそれらのイオン半径が異なるため、ペロブスカイト構造の結晶格子に歪みが生じ、3d 軌道のバンド構造が変化することによる。

なお、この置換は、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ に例えば LaTiO_3 を添加した複合材料を、レーザー蒸発法、CVD 法、ゾルゲル法などにより成膜することで実現することができる。この場合、Pr の一部が La に置換された $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_y\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ が成膜される。

なお、 LaTiO_3 に限らず、 RMO_3 (R は希土類金属またはアルカリ土類金属、M は遷移金属) で記述されるペロブスカイト構造の金属酸化物であれば同様に置換することができる。

また、例えば、Ca の一部を Sr、あるいは Ba に置換するものであっても同様の効果が得られる。 RMO_3 における遷移金属 M としては、Mn、Ti、Al、Ga、Co が挙げられる。

このように、感熱抵抗体に TCR の大きい強相関電子系材料を採用することにより、温度分解能の高い赤外線撮像素子を実現することができる。また、強相関電子系材料の中でも、特に、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ において Pr の一部が他の希土類金属

に置換され、または、Ca の一部が他のアルカリ土類金属に置換された金属酸化物を採用することで、以下の効果が得られる。

(1) $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ のホールドーピング量 x の増減により、その相転移温度及びその温度範囲を変化させることができる。

- 5 (2) $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ において、Pr の一部を他の希土類金属に置換し、または、Ca の一部を他のアルカリ土類金属に置換することで、その相転移温度及びその温度範囲を変化させることができる。なお、この変化は、置換する元素の種類によっても、その置換量によっても異なる。

- 10 したがって、ホールドーピング量、置換する元素の種類、その置換量を適切に選択することにより、広い温度範囲において温度分解能が高い赤外線検出器を実現することができる。即ち、赤外線検出器の使用温度範囲を広げることができる。

(実施の形態2)

本実施の形態に係る赤外線カメラは、実施の形態1に係る赤外線カメラとおおむね同様の構成を備えるが、感熱抵抗体の材料の選択において相違している。

- 15 実施の形態2では、感熱抵抗体14として $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{TiO}_3$ (B はアルカリ土類金属) を採用する。

ペロブスカイト構造の LaTiO_3 は、1個の電子が3d軌道を占有する代表的なモット絶縁体である。このモット転移は、Tiの3d電子に起因するので、3d軌道への電子の供給量や3d軌道のバンド構造などがその相転移温度を決定する要

- 20 素となる。

したがって、 $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{TiO}_3$ のように、 LaTiO_3 において3価の希土類金属 La の一部を2価のアルカリ土類金属 B に置換することで、3d軌道への電子の供給量を減少させて(ホールをドーピングすることと等価)、その相転移温度を変化させることができる。

- 25 なお、この置換は、原料段階で La とアルカリ土類金属 B とを所定のモル比で混合し、熔融させて結晶を成長させることで実現することができる。

図4は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ における電気抵抗率の温度特性を示す図である。

- 30 なお、(a) から (e) は、それぞれホールドーピング量を異ならせた場合における電気抵抗率の温度特性であり、ホールドーピング量の多い順に (a) > (b) > (c) > (d) > (e) となっている。図4は、ホールドーピング量の相違により電気抵抗

率の温度特性が大きく異なることを示している。さらに、ホールドープ量によっては、0 Kから300 Kまでの広い温度範囲にわたり TCR が大きいことを示している。（参考文献、十倉好紀著「強相関電子と酸化物」ISBN4-00-011132-9）

なお、置換される元素は Sr ではなく他のアルカリ土類金属の場合でも同様の
5 効果が得られる。この場合、アルカリ土類金属 B の元素が異なればイオン半径も異なるので、電気抵抗率の温度特性は図 4 とは異なることが予想される。したがって、感熱抵抗体 14 として $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{TiO}_3$ (B はアルカリ土類金属) を採用することで、以下のような効果が得られる。

(1) $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{TiO}_3$ のホールドープ量 x の増減により、その電気抵抗率の温度特
10 性を変化させることができる。

(2) $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{TiO}_3$ において、アルカリ土類金属 B の種類により、その電気抵抗率の温度特性を変化させることができる。

したがって、ホールドープ量、および置換する元素の種類を適切に選択することにより、目的に応じた使用温度範囲において最適仕様の感熱抵抗体を製作する
15 ことができる。

(実施の形態 3)

本実施の形態に係る赤外線カメラは、実施の形態 1 に係る赤外線カメラとおおむね同様の構成を備えるが、感熱抵抗体の材料の選択において相違している。

実施の形態 3 では、感熱抵抗体 14 として RNiO_3 (R はイットリウムまたは希
20 土類金属) を採用する。

金属-絶縁体相転移はペロブスカイト構造のマンガン酸化物以外でも起きることが知られている。その代表として RNiO_3 により記述されるペロブスカイト構造のニッケル酸化物がある。

RNiO_3 は R の種類によって金属-絶縁体相転移の相転移温度が異なる典型的
25 なモット絶縁体である。

R の種類によって相転移温度が異なるのは、R のイオン半径により、隣接する Ni 間における 3d 電子の伝達エネルギーが異なるからと考えられている。相転移温度は、電子間のクーロン反発エネルギーと電子間の伝達エネルギーとのバランスにより決まるので、R のイオン半径に応じて異なることになる。

図 5 は、R の種類により RNiO_3 の相転移温度が異なる様子を示す図である。

3 1 は常磁性絶縁相、3 2 は反強磁性絶縁相、3 3 は金属相である。図 5 によれば、絶縁体－金属相転移温度は、 PrNiO_3 では 1 0 0 K 程度、 NdNiO_3 では 1 5 0 K 程度、 SmNiO_3 では 3 0 0 K 程度であることを示す。（参考文献、十倉好紀著「強相関電子と酸化物」ISBN4-00-011132-9）

- 5 このように、絶縁体－金属相転移温度は、R サイトのイオン半径に依存して 1 0 0 K 以下から 4 0 0 K 以上まで広範囲にわたり変化する。

したがって、感熱抵抗体 1 4 として RNiO_3 (R はイットリウムまたは希土類金属) を採用することで、以下のような効果が得られる。

- 10 (1) RNiO_3 において、希土類金属 R の種類により、その絶縁体－金属相転移温度を変化させることができる。

したがって、金属 R の種類を適切に選択することにより、目的に応じた使用温度範囲において最適仕様の感熱抵抗体を製作することができる。

- 15 なお、実施の形態 1 または実施の形態 2 のように、 RNiO_3 において、R の一部を、イットリウム、希土類金属及びアルカリ土類金属のうち R とは異なる元素に置換することにより、絶縁体－金属相転移温度及びその温度範囲を変化させることができる。

したがって、ホールドロップ量、置換する元素の種類、その置換量を適切に選択することにより、より目的に応じた使用温度範囲において最適仕様の感熱抵抗体を製作することができる。

- 20 (実施の形態 4)

本実施の形態に係る赤外線カメラは、実施の形態 1 に係る赤外線カメラとおおむね同様の構成を備えるが、感熱抵抗体の材料の選択において相違し、さらに、磁場を印加する手段を備える点で相違する。

実施の形態 4 では、感熱抵抗体 1 4 として、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を採用する。

- 25 近年、ペロブスカイト構造のマンガン酸化物において、巨大磁気抵抗 (CMR: Collosal Magnetic Resistance) と呼ばれる現象が発見されている。CMR とは、外部磁場の大きさに依存してマンガン酸化物の磁氣的性質が変化し、それに伴い電気抵抗率が大きく変化する現象である。

- 30 図 6 は、CMR を示す代表的なマンガン酸化物、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ における電気抵抗率の温度特性を示す図である。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は、温度の低下に伴い電気抵抗率が增大するが、300 K付近で強磁性体に転移し、それに伴って電気抵抗率が急激に低下し低温では金属的な挙動を示す。また、磁場下では、磁場が大きくなるに伴い強磁性転移温度（キュリー温度）が高温側にシフトし、より高温側から金属状態に転移する。（参考文献、

5 十倉好紀著「強相関電子と酸化物」ISBN4-00-011132-9）

通常、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の金属－絶縁体相転移は、非常に狭い温度範囲で起こるため非常に大きなTCRを得ることができる。

しかし、これを感熱抵抗体として採用した場合には、赤外線検出器の温度をその温度範囲にあわせる温度補償装置（例えば、ペルチェ素子あるいはスターリング冷却装置）が必要となる。そこで、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を磁場下に置くことで、磁場が印加されていない場合に比べてTCRは小さくなるが、非常に広い温度範囲にわたり電気抵抗率を変化させることができる。この結果、単一の感熱抵抗体で広い温度範囲にわたり使用可能な赤外線撮像素子を実現することができる。

図7は、赤外線検出器の断面を示す図である。

15 メンブレン53は、基板51上に設けられた支持脚52により空間56を隔てて支持されている。感熱抵抗体54は、メンブレン53上に形成された薄膜であり、その上に、赤外線吸収膜55が形成されている。また、感熱抵抗体54の直下には基板51上に磁性薄膜57と赤外線反射膜58が形成されている。赤外線は紙面上部から赤外線吸収膜55に入射し、吸収される。感熱抵抗体54は、赤外線吸収膜55の温度変化に伴い電気抵抗率が変化し、その変化量が外部の読出回路にて読み出される。また、赤外線吸収膜55に吸収されずに透過した赤外線は、赤外線反射膜58により反射され、赤外線吸収膜55に再度入射する。磁性薄膜57は、感熱抵抗体54に磁場を印加するための磁性体である。なお、支持脚52は、メンブレン53を基板51から熱的に隔離するため熱抵抗が大きいほうが望ましい。

上記構成によれば、各赤外線検出器の下部に磁性薄膜57が配置されるので、外部回路などへの磁場の影響を少なくすることができる。また、磁性薄膜57と感熱抵抗体54とが近接しているため、感熱抵抗体54に効率的に均一な磁場を印加することができる。

30 上記構成において、感熱抵抗体54として $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を採用することで、

以下のような効果が得られる。

(1) 磁性薄膜 5 7 が発生する磁場の大きさを異ならせることで、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電気抵抗率の温度特性を変化させることができる。

したがって、磁場の大きさを適切に選択することにより、目的に応じた使用温度範囲において最適仕様の感熱抵抗体を製作することができる。

また、磁場の大きさを大きくするほど、より広い温度範囲において大きい TCR を示す感熱抵抗体を製作することができる。

なお、実施の形態 4 では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ について説明しているが、他のペロブスカイト構造のマンガン酸化物でも同様の効果を得ることができると考えられる。

したがって、例えば、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ でもかまわない。

なお、感熱抵抗体への磁場の印加手段は、上記の例に限らず、以下のものでもよい。

図 8 は、赤外線撮像素子に永久磁石が取り付けられた例を示す図である。

図 8 によれば、赤外線撮像素子 8 2 は、永久磁石 8 1 の上部に取り付けられている。なお、8 3 は赤外線撮像素子の撮像部であり、この面に赤外線が入射される。この構成によれば、このままの状態のパッケージ化することが可能である。また、磁石を微細化する必要がなく、赤外線撮像素子を安価で簡便に製造することができる。

図 9 は、赤外線撮像素子に電磁石が取り付けられた例の断面を示す図である。

図 9 によれば、赤外線撮像素子 8 5 は回路基板 8 4 上に取り付けられ、電極 8 6 により電氣的に接続されている。電磁石 8 7 は、回路基板 8 4 の下部に取り付けられている。

電磁石 8 7 は、コイルに与える電流の大きさにより、発生する磁場の大きさを変化させることができる。図 7 または図 8 の構造であれば、永久磁石を用いているため、赤外線カメラの出荷後においてはユーザが磁場の大きさを変更することは困難である。しかし、図 9 の構造であれば、コイル電流を変更することにより、赤外線カメラの出荷後においても磁場の大きさを変更することができる。したがって、赤外線カメラが設置される温度環境に応じて最適な磁場の大きさに調節することができる。

(実施の形態 5)

実施の形態 1-4 は、ペロブスカイト構造の金属酸化物において、3 d 軌道のバンド構造を変化させて、相転移温度を変化させている。3 d 軌道のバンド構造は、ペロブスカイト構造の結晶格子に歪みにより異ならせることができる。

- 5 実施の形態 5 は、感熱抵抗体としてペロブスカイト構造の金属酸化物を採用し、その感熱抵抗体に応力を印加することで、3 d 軌道のバンド構造を変化させ、相転移温度を変化させる。

- 10 具体的には、感熱抵抗体とその格子定数とは異なる格子定数の絶縁物上に形成する。この構成によれば、感熱抵抗体と絶縁物との接合面において格子定数の整合性をとるように原子が移動し、両者間に強い内部応力が発生する。この格子定数の相違により発生した内部応力により、感熱抵抗体の金属-絶縁体相転移温度が変化する。

このように、感熱抵抗体としてペロブスカイト構造の金属酸化物を採用し、自己の格子定数と異なる格子定数の絶縁物上に形成することで、以下のような効果が得られる。

- 15 (1) 感熱抵抗体と絶縁物との組み合わせを異ならせることで、感熱抵抗体の電気抵抗率の温度特性を変化させることができる。

したがって、それらの組み合わせを適切に選択することにより、目的に応じた使用温度範囲において最適仕様の感熱抵抗体を製作することができる。

なお、内部応力に限らず、外部応力を印加することでも同様の効果が得られる。

- 20 図 10 は、赤外線検出器の断面を示す図である。

- 25 ピエゾ素子 42 は、その一部で基板 41 に接合しており、その大部分は空間 47 により基板 41 から隔てられている。これは、ピエゾ素子 42 と基板 41 との熱抵抗を大きくとるためと、ピエゾ素子 42 の変形の自由度を確保するためである。感熱抵抗体 44 は、絶縁物 43 上に形成された薄膜であり、その上に、赤外線吸収膜 45 が形成されている。赤外線は紙面上部から赤外線吸収膜 45 に入射し、吸収される。感熱抵抗体 44 は、赤外線吸収膜 45 の温度変化に伴い電気抵抗率が変化し、その変化量が読出電極 46 を通じて外部の読出回路にて読み出される。なお、感熱抵抗体 54 には均等に外部応力が印加されるように絶縁物 43 と面で接している構造が望ましい。また、感熱抵抗体 44 は、ピエゾ素子 42 と直接接している必要はなく、これらの間に異種材料が存在していても構わない。
- 30

上記構成において、 piezo素子 42 は、与えられる電圧に応じて感熱抵抗体 44 に外部応力を印加する。これにより、感熱抵抗体の電気抵抗率の温度特性が変化する。

5 piezo素子 42 は、与えられる電圧の大きさにより、応力の大きさを変化させることができる。図 10 の構造であれば、電圧を変更することにより、赤外線カメラの出荷後においても応力の大きさを変更することができる。したがって、赤外線カメラが設置される温度環境に応じて最適な応力の大きさに調節することができる。

(実施の形態 6)

10 実施の形態 1-5 は、ペロブスカイト構造の金属酸化物における 3d 電子のバンド構造を変化させることで、これらの磁気的性質を変化させ電気抵抗率の温度特性を変化させている。

実施の形態 6 は、感熱抵抗体としてペロブスカイト構造の金属酸化物を採用し、その感熱抵抗体に電場を印加することで、3d 軌道のバンド構造を変化させ、電気抵抗率の温度特性を変化させる。

15 図 11 は、赤外線検出器の上面図である。

メンブレン 61 は、基板上に設けられた支持脚 62 により支持されている。感熱抵抗体 63 は、メンブレン 61 上に形成された薄膜である。赤外線は紙面上部から入射される。感熱抵抗体 63 は、赤外線の入射による温度変化に伴い電気抵抗率が変化し、その変化量が外部の読出回路にて読み出される。

20 電極 64a、64b は、感熱抵抗体 63 を挟むように感熱抵抗体 63 に沿って配置されている。電極 64a、64b に電圧が加えられると、その間に電場が発生し、感熱抵抗体 63 に電場が印加される。電極 64a、64b は、感熱抵抗体 63 に沿って配置されているので、感熱抵抗体 63 に均一な電場を印加することができる。また、紙面手前からの赤外線入射に対して、電極 64a、64b が赤外線の障害にならない。なお、電極 64a、64b と感熱抵抗体 63 とは、それぞれ絶縁物 65a、65b により絶縁されている。また、感熱抵抗体 63 は、その電気抵抗率を読み出す読出回路が読出電極を介して電氣的に接続されている。外部電場を印加する方向は、この読出電極によって印加される電場の方向とは垂直な方向であることが好ましい。また、支持脚 62 は、メンブレン 61 を基板か

ら熱的に隔離するため熱抵抗が大きいほうが望ましい。

上記構成において、電極 64 a、64 b に電圧が加えられると電場が発生する。

3 d 軌道の縮退したエネルギーは、電場下においては Stark 効果により、その縮退が解けることが知られている。これにより、ペロブスカイト構造の金属酸化物

- 5 における 3 d 軌道のバンド構造が変化し、電気抵抗率の温度特性が変化する。

このように、感熱抵抗体としてペロブスカイト構造の金属酸化物を採用し、電場を印加することにより、以下のような効果が得られる。

(1) 電場の大きさを異ならせることで、感熱抵抗体の電気抵抗率の温度特性を変化させることができる。

- 10 したがって、電場の大きさを適切に選択することにより、目的に応じた使用温度範囲において最適仕様の感熱抵抗体を製作することができる。

さらに、電極 64 a、64 b は、与えられる電圧の大きさにより、電場の大きさを変化させることができる。図 11 の構造であれば、電圧を変更することにより、赤外線カメラの出荷後においても応力の大きさを変更することができる。し

- 15 たがって、赤外線カメラが設置される温度環境に応じて最適な電場の大きさに調節することができる。

産業上の利用の可能性

本発明は、防犯用の小型監視カメラや自動車に搭載される暗視カメラなど、暗視野において物体を画像として認識できる赤外線カメラなどに適用することができる。

- 20

請 求 の 範 囲

1. 1次元または2次元に配列された複数の感熱抵抗体を備え、
前記感熱抵抗体は、強相関電子系材料からなること
5 を特徴とする赤外線撮像素子。
2. 前記感熱抵抗体は、希土類元素及びアルカリ土類元素の少なくとも一方を
含み、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物であること
を特徴とする請求の範囲1に記載の赤外線撮像素子。
10
3. 前記赤外線撮像素子は、さらに、前記感熱抵抗体により赤外線の受光量を
検出する検出手段を備え、
前記複数の感熱抵抗体と前記検出手段とは共通の半導体基板上に形成されてい
ること
15 を特徴とする請求の範囲1に記載の赤外線撮像素子。
4. 1次元または2次元に配列された複数の感熱抵抗体を備え、各感熱抵抗体
における赤外線の受光量を検出することにより画像データを生成する赤外線カメ
ラであって、
20 前記感熱抵抗体は、強相関電子系材料からなること
を特徴とする赤外線カメラ。
5. 感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する赤外線検出器であって、
前記感熱抵抗体は、ペロブスカイト構造のマンガン酸化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ にお
いて、Prの一部の他の希土類金属への置換、及び、Caの一部の他のアルカリ土
25 類金属への置換のうち少なくとも一方がされている材料からなること
を特徴とする赤外線検出器。
6. 感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する赤外線検出器であって、
30 前記感熱抵抗体は、ペロブスカイト構造のチタン酸化物 LaTiO_3 において、La

の一部がアルカリ土類金属に置換されている材料からなること
を特徴とする赤外線検出器。

7. 感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する赤外線検出器であって、

- 5 前記感熱抵抗体は、イットリウムまたは希土類金属を R と表記するとき、R を含むペロブスカイト構造のニッケル酸化物 $RNiO_3$ からなること
を特徴とする赤外線検出器。

8. 前記ニッケル酸化物 $RNiO_3$ における R には、イットリウムまたは希土類
10 金属のうちの2種類以上の元素が複合されていること
を特徴とする請求の範囲7に記載の赤外線検出器。

9. 前記感熱抵抗体は、ニッケル酸化物 $RNiO_3$ において、R の一部がアルカリ
土類金属に置換されていること
15 を特徴とする請求の範囲7に記載の赤外線検出器。

10. ペロブスカイト構造の金属酸化物からなる感熱抵抗体と、
前記感熱抵抗体に磁場を印加する磁場印加手段と、
前記感熱抵抗体が前記磁場印加手段により磁場が印加された状態において、前
20 記感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する検出手段と
を備えることを特徴とする赤外線検出器。

11. 前記赤外線検出器は、さらに、
前記磁場印加手段により印加される磁場の大きさを変更する変更手段を備える
25 ことを特徴とする請求の範囲10に記載の赤外線検出器。

12. 感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する赤外線検出器であって、
前記感熱抵抗体は、ペロブスカイト構造の金属酸化物からなり、自己の格子定
数とは異なる格子定数を有するペロブスカイト構造の絶縁物上に形成されている
30 こと

を特徴とする赤外線検出器。

1 3. ペロブスカイト構造の金属酸化物からなる感熱抵抗体と、

前記感熱抵抗体に応力を印加する応力印加手段と、

5 前記感熱抵抗体が前記応力印加手段により応力が印加された状態において、前記感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する検出手段と
を備えることを特徴とする赤外線検出器。

1 4. 前記赤外線検出器は、さらに、

10 前記応力印加手段により印加される応力の大きさを変更する変更手段を備えることを特徴とする請求の範囲 1 3 に記載の赤外線検出器。

1 5. ペロブスカイト構造の金属酸化物からなる感熱抵抗体と、

前記感熱抵抗体に電場を印加する電場印加手段と

15 前記感熱抵抗体が前記電場印加手段により電場が印加された状態において、前記感熱抵抗体により赤外線の受光量を検出する検出手段と
を備えることを特徴とする赤外線検出器。

1 6. 前記赤外線検出器は、さらに、

20 前記電場印加手段により印加される電場の大きさを変更する変更手段を備えることを特徴とする請求の範囲 1 5 に記載の赤外線検出器。

1 7. 感熱抵抗体における赤外線の受光量を検出する赤外線検出器であって、

前記感熱抵抗体は、ペロブスカイト構造のマンガン酸化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ に、

25 Pr 以外の希土類金属及び Ca 以外のアルカリ土類金属の少なくとも一方を含むペロブスカイト構造の金属酸化物が添加されてなること
を特徴とする赤外線検出器。

1 8. 前記金属酸化物は、

30 マンガン酸化物、チタン酸化物、アルミニウム酸化物、ガリウム酸化物、コバ

ルト酸化物のいずれかであること

を特徴とする請求の範囲 17 に記載の赤外線検出器。

图 1

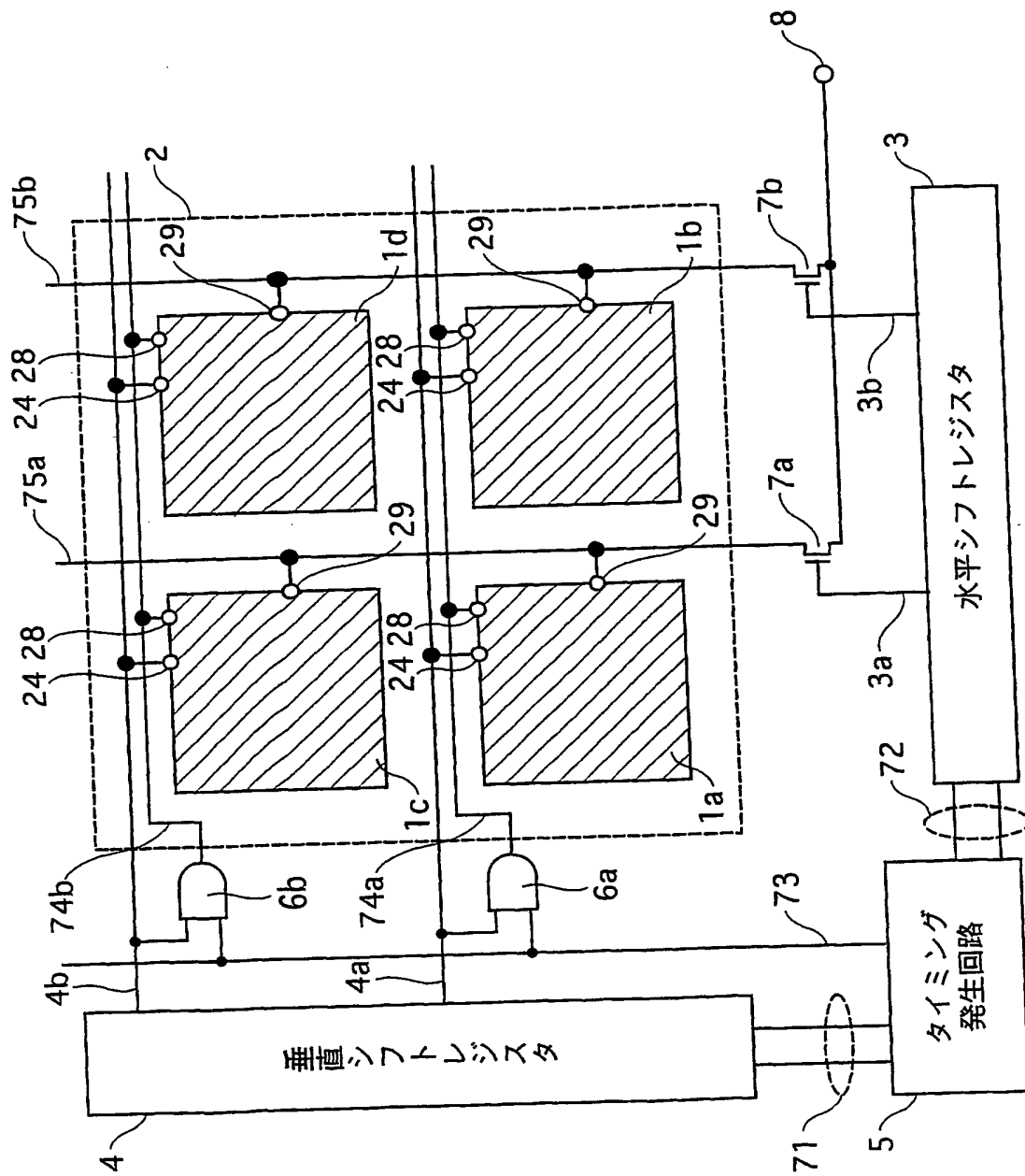


図2

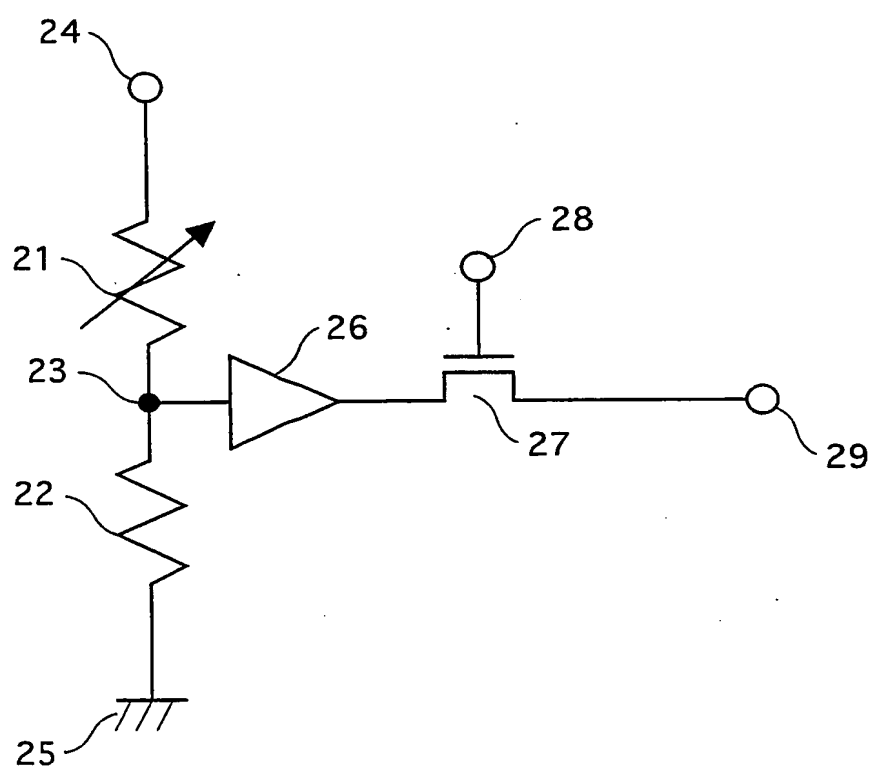


図3

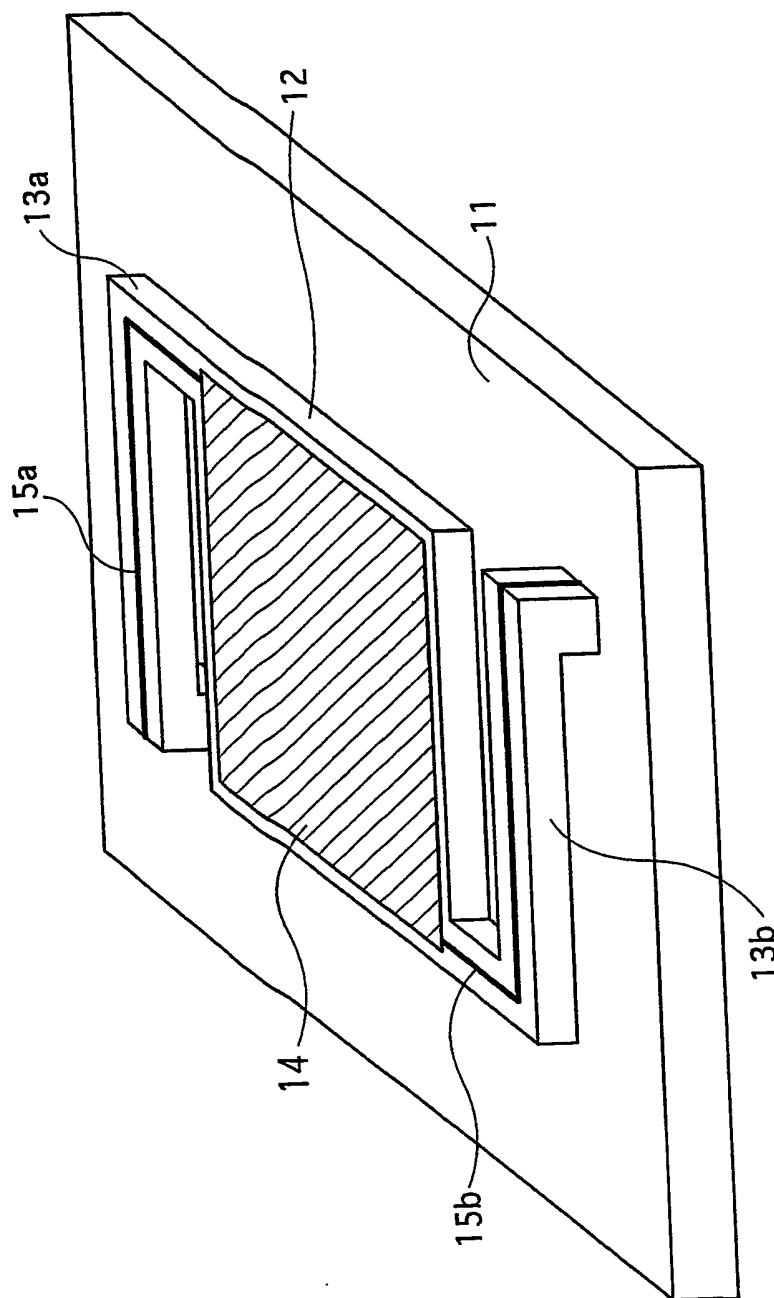


図4

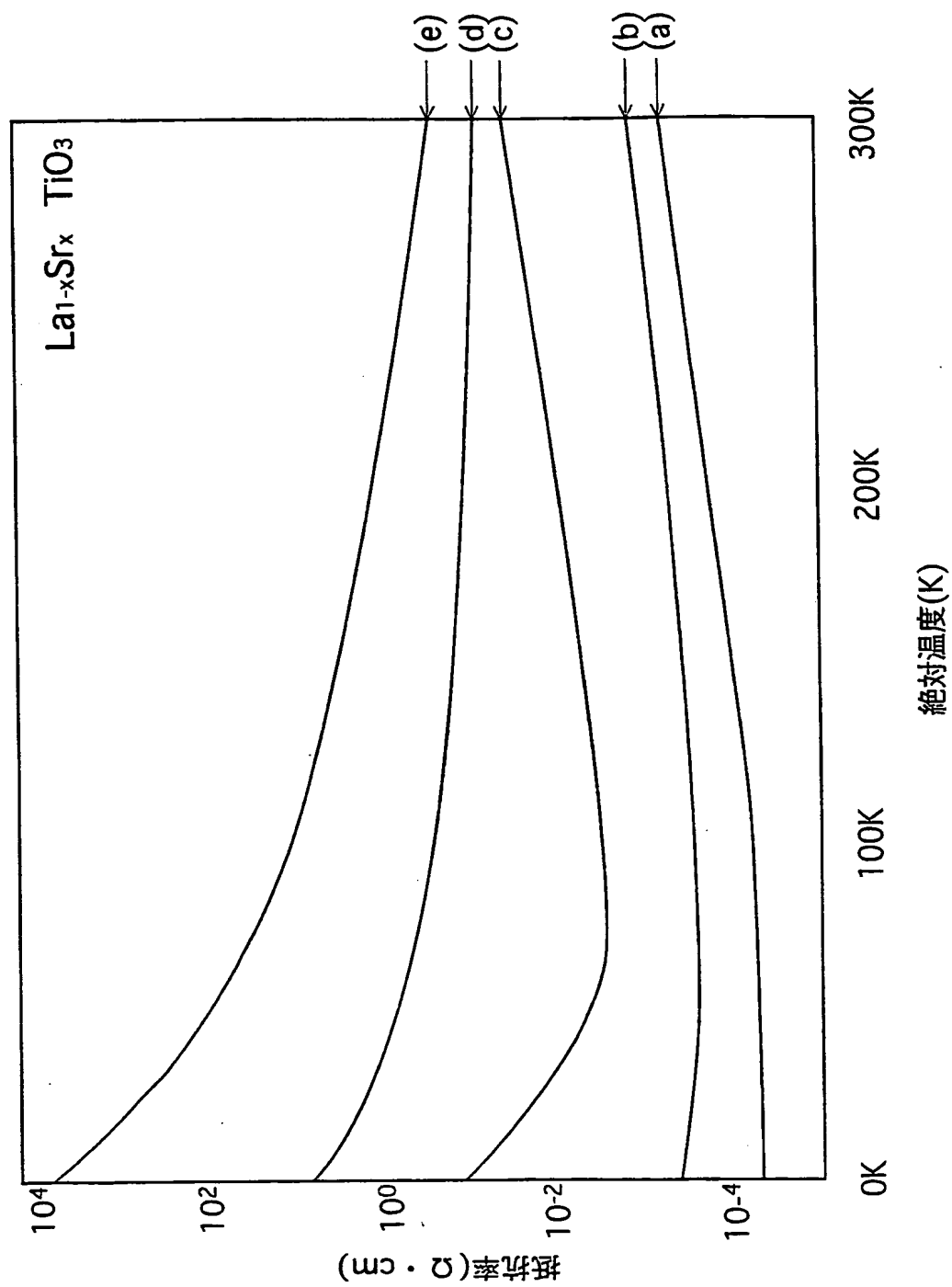


図5

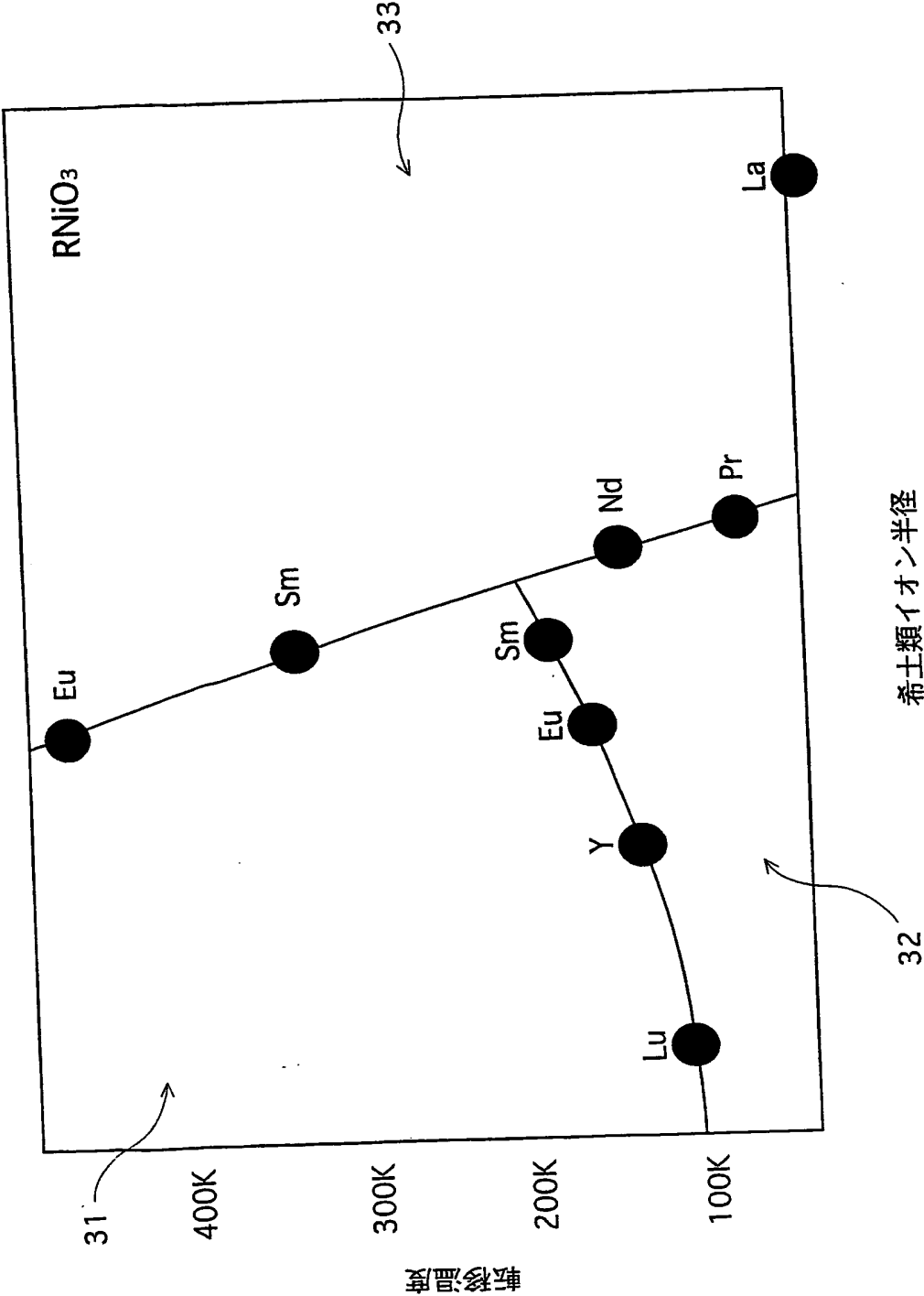


図6

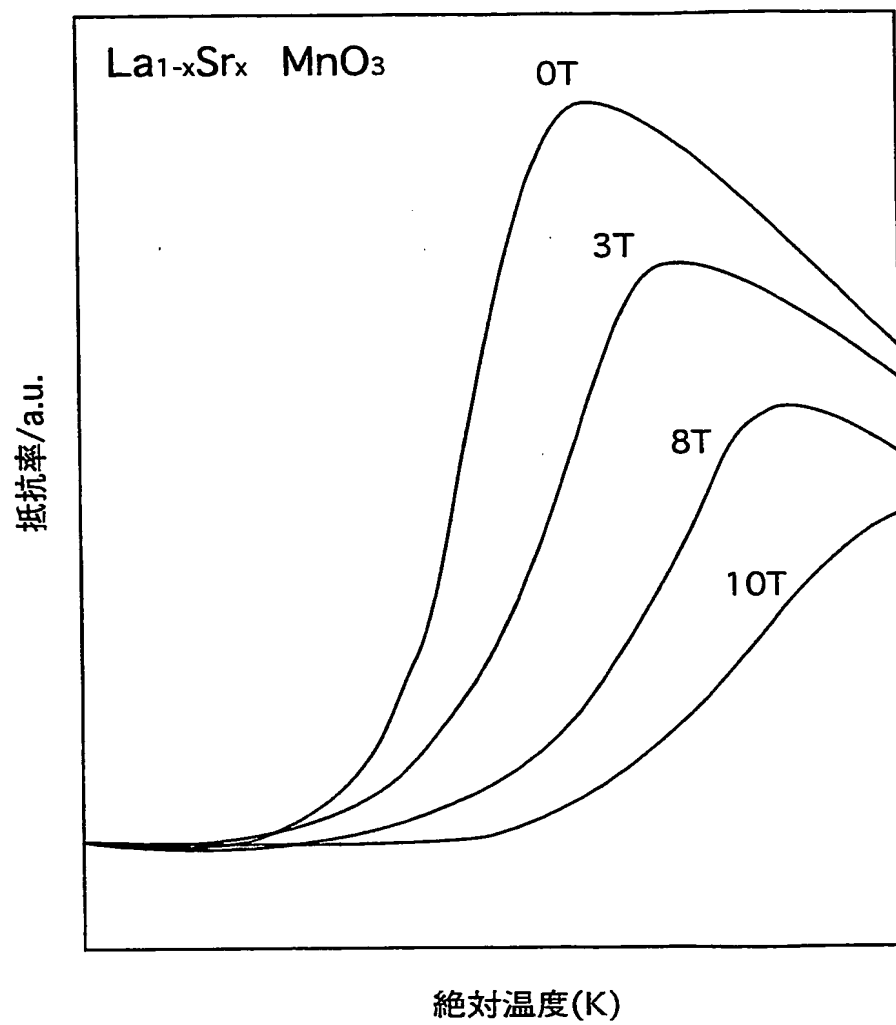


図7

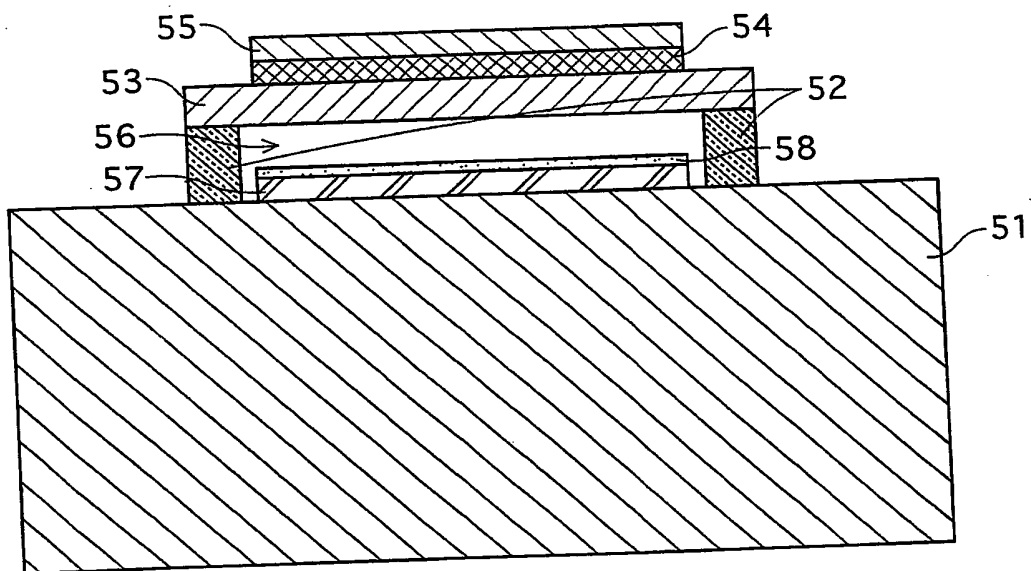


図8

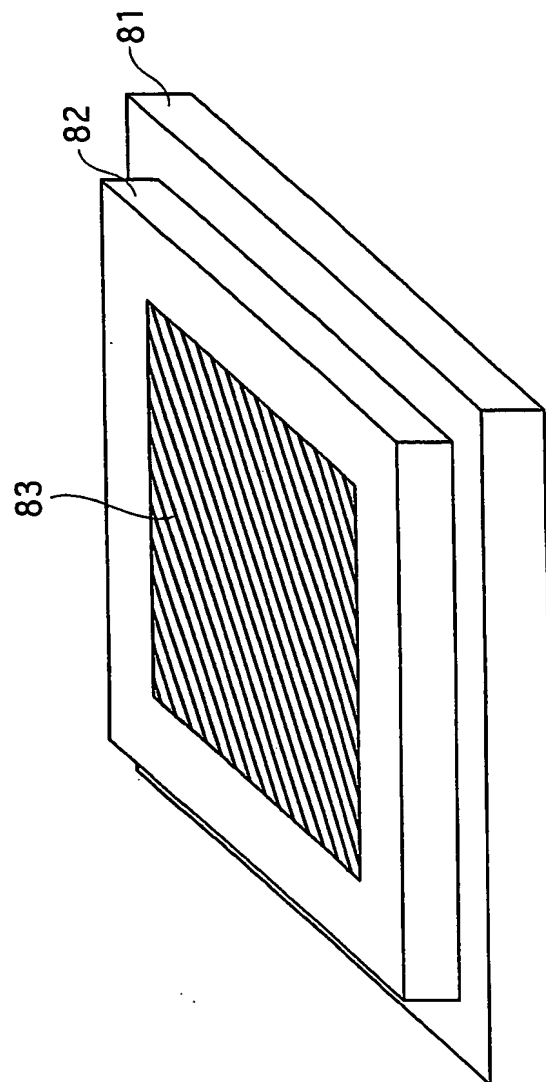


図9

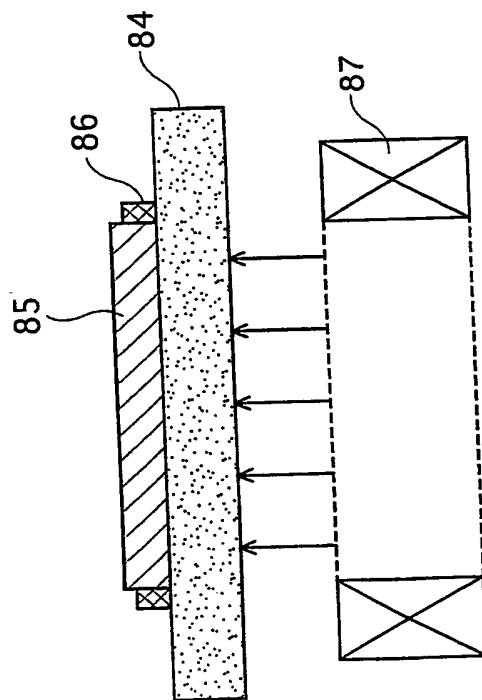


図10

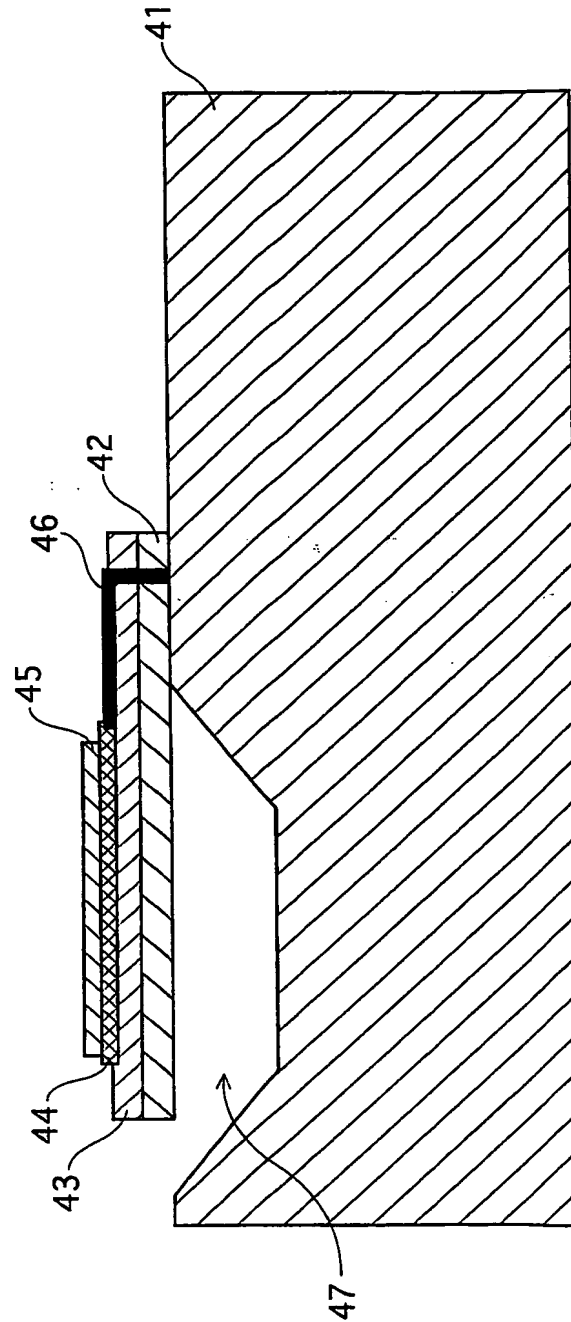


図11

